УДК 541.64+629.114.6:66(08)

С.Г. КУРЕНЬ, А.Д. ДЬЯЧЕНКО, Н.А. СОКОЛ, С.С. ВАССЕЛЬ

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА АВТОМОБИЛЬНОГО АНТИФРИЗА

Проведено квантово-химическое изучение методом ab initio в базисе DZV структуры и стабильности компонентов антифриза: воды H_2O, этиленгликоля CH_2OH-CH_2OH и их димеров различного состава. Показано, что при постепенном понижении температуры происходят самоорганизация на молекулярном уровне и структурирование водно-спиртовой среды, упорядочение и переход в твердое состояние при низкой температуре (-75°С), причем при определенном оптимальном соотношении воды и спирта в смеси.

Ключевые слова: *антифриз, квантово-химическое моделирование, неэмпирические расчёты, энергия комплексообразования, ассоциаты.*

Введение. В России эксплуатируется более 96% автотранспортных средств, оборудованных жидкостной системой охлаждения. Большинство неисправностей автомобиля, требующих дорогостоящего ремонта, связано с отказами основных элементов системы охлаждения, которые приводят к перегреву двигателя. Основной причиной перегрева является большое отложение накипи в рубашке охлаждения двигателя, следствием чего является ухудшение теплоотдачи от поверхности к охлаждающей жидкости. В свою очередь сильный нагрев деталей может привести к заклиниванию поршней в цилиндре, обгоранию головок клапанов, выгоранию смазки, выплавлению вкладышей подшипников и другим неисправностям.

Основной охлаждающей жидкостью автомобиля является антифриз. Автомобильные антифризы должны удовлетворять следующим требованиям: высокая теплоемкость; теплопроводность и низкая температура замерзания; высокие температура кипения и температура воспламенения; малая вязкость; малая вспениваемость. Совершенствование состава антифриза невозможно в современных условиях без исследования физико-химических свойств компонентов среды на молекулярном уровне и применения нанотехнологий.

Постановка задачи. *Антифриз* **(***тосол)* предназначен для охлаждения двигателей автомобилей в любое время года при температурах до минус 65°С. Наиболее часто в технике применяют антифризы, содержащие 52,6% и 66% этиленгликоля, воду и ряд противокоррозионных и других присадок. Известны антифризы на основе водно-глицериновых растворов. Так, смесь 70% (по массе) глицерина и 30% воды замерзает при – 40°С, однако уступает этиленгликолевым антифризам по вязкости и теплофизическим свойствам. Иногда применяют водные растворы метилового, этилового и изопропилового спиртов; 50%-ный раствор метанола замерзает при – 43°С,

имеет малую вязкость, однако легко испаряется. Физико-химические свойства рабочих жидкостей антифриза представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики рабочих сред антифриза

№	Наименование	Химическая формула	Мольная масса, 10^{-3} кг/моль	Плотность [20 °C], кг/м^3	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	Динамическая вязкость [20 °C], 10^{-3} Па·с
1	Метанол	CH_3OH	32,04	792,8	-93,9	64,7	0, 578
2	Этиленгликоль	$(CH_2OH)_2$	62,07	1116,0	-13,2	197,2	19,90
3	Глицерин	$CH(OH)(CH_2OH)_2$	92,09	1261,3	17,9	290,0	1480,0
4	Вода	H_2O	18,02	98,2	0,0	100,0	1,009

В России ГОСТ 28084-89 "Жидкости охлаждающие низкозамерзающие. Общие технические условия" нормирует основные показатели охлаждающих жидкостей (ОЖ) на основе этиленгликоля (концентрата, ОЖ-40, ОЖ-65): внешний вид; плотность; температуру начала кристаллизации; коррозионное воздействие на металлы; вспениваемость; набухание резины и т.д. Но он не оговаривает состав и концентрацию присадок, а также смешиваемость жидкостей. Это, а также цвет ОЖ (синий, зеленый, желтый и т.п.) выбирает изготовитель. ГОСТов, регламентирующих срок службы антифриза и условия ресурсных испытаний, пока нет. Техническая сертификация ОЖ необязательна. Технические требования к антифризам изложены в ТТМ 1.97.0717-2000 и ТТМ 1.97.0731-99.

Таблица 2

Сравнительная характеристика физико-химических свойств воды и этиленгликоля

Показатель	**Вода**	**Этиленгликоль**
Мольная масса, 10^{-3} кг/моль	18,01	62,07
Плотность при 20°С, кг/м^3	998,2	1113
Температура замерзания, °С	0	-12
Температуры кипения при 0,1 МПа, °С	100	197,7
Теплоемкость при 20°С, кДж/(кг*°С)	4,184	2,422
Коэффициент теплопроводности, кДж/(ч*м*°С)	2,179	0,955
Вязкость при 20°С, Па*с	1,0	19-20
Теплота испарения, кДж/кг	2,258	0,800
Коэффициент объемного расширения (0-100 °С)	0,00046	0,00062

Свойства воды как теплоносителя (теплопроводность, теплоемкость и вязкость) существенно лучше, чем у этиленгликоля, что видно из табл. 2. Однако использование гликолевых растворов позволяет существенно понизить температуру замерзания, в чем, собственно, и заключается основной смысл использования антифризов. Основа большинства антифризов - двухатомный спирт этиленгликоль, благодаря своему химическому строению способен в определённой степени обеспечивать необходимый антифризу набор свойств. Современные достижения нанотехнологии позволяют моди-

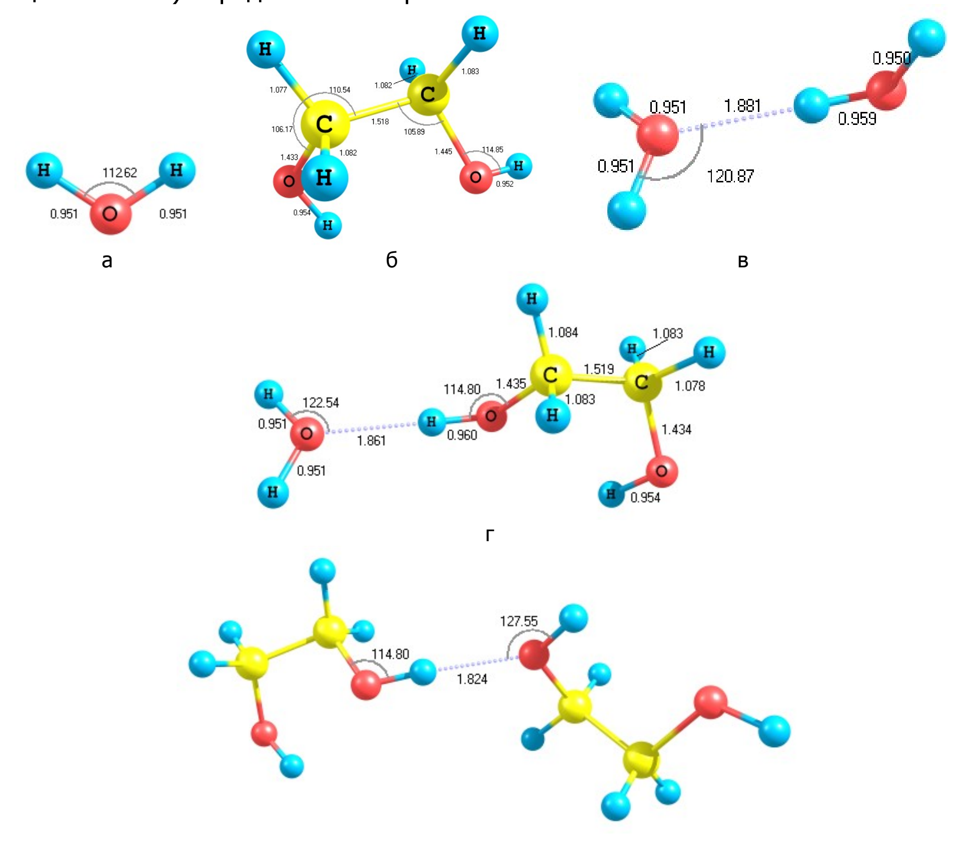
фицировать свойства технологических жидкостей на основе регулирования их молекулярного состава, поэтому в первую очередь исследовано взаимовлияние компонентов среды на молекулярном уровне.

Методика исследований. Для достижения намеченной цели был избран подход на основе квантово-химических расчетов геометрических и энергетических характеристик воды (H_2O), этиленгликоля (EtG) и их ассоциатов мощным квантово-химическим программным комплексом GAMESS, что привело к необходимости поиска соответствующего расчетного базиса и адаптации методики квантово-химического моделирования процессов самоорганизации компонентов жидкой фазы при переходе в конденсированное состояние.

Результаты исследований и их обсуждение. Квантово-химические расчеты компонентов среды проведены по программе GAMESS в приближении Hartree-Fock методом ab initio. Полная оптимизация геометрии соединений, отвечающих энергетическим минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ), проведена до величины градиента 10^{-6} Hartree·Bohr^{-1}. Выбор был сделан в пользу программного комплекса GAMESS по следующим аргументам:

GAMESS представляет собой неэмпирический квантово-химический пакет;

неэмпирические методы расчета позволяют определить свойства молекулярных структур или эффектов, которые затруднительно или невозможно (переходные состояния реакций, трибо- и электрохимические превращения in situ) определить экспериментально.



д

Рис 1. Геометрические характеристики сольвентов H_2O (а), EtG (б)
и наиболее стабильных ассоциатов $(H_2O)_2$ (в), EtG $\cdot H_2O$ (г), $(EtG)_2$ (д)

На основе результатов квантово-химических расчетов (рисунок, табл.3) получены значения полных энергий E (а.е.) и энергий комплексообразования $E_к$ (кДж/моль) сольвентов: H_2O (а), EtG (б) и наиболее стабильных ассоциатов $(H_2O)_2$ (в), EtG $\cdot H_2O$ (г), $(EtG)_2$ (д). По данным значений энергий комплексообразования компонентов среды антифриза выведена закономерность влияния водородных связей между молекулами среды на структуризацию водно-спиртовой фазы антифриза за счет самоорганизации и понижения температуры его замерзания в зависимости от содержания в воде этиленгликоля.

Таблица 3

Полные энергии E (а.е.) и энергии комплексообразования $E_к$ (кДж/моль) компонентов антифриза (в соответствии с рис. 1)

Структура	E	$E_к$
а	-76,01093	–
б	-228,88607	–
в	-152,03405	-31,844
г	-304,91016	-34,777
д	-457,78650	-37,710

Из полученных данных квантово-химических расчетов (см. табл.3) следует, что димер воды имеет меньшую энергию стабилизации (ΔE=-31,844 кДж/моль) по сравнению с димером этиленгиколя (ΔE=-34,777 кДж/моль), что говорит об образовании более сильных водородных связей между молекулами двухатомного спирта этиленгликоля по сравнению с водой. Следовательно, по этой причине вода по сравнению с этиленгликолем имеет (см. табл.2) меньшую плотность и вязкость, а также более высокую температуру замерзания и более низкую температуру кипения.

Смесь воды с этиленгликолем имеет более низкую температуру замерзания (табл.4), чем чистая вода, поскольку значительное влияние оказывают сильные водородные связи между молекулами воды и этиленгликоля. При постепенном понижении температуры происходит самоорганизация на молекулярном уровне и структурирование водно-спиртовой среды, упорядочение и переход в твердое состояние при низкой температуре (-75^oC) (см. табл.4), причем при определенном оптимальном соотношении воды и спирта в смеси.

Таблица 4

Физико-химические свойства водных растворов этиленгликоля

Концентрация этиленгликоля, мас %	Плотность [20 °C], г/см^3	Температура замерзания, ^oC
26,4	1,0340	-10
36,4	1,0506	-20
45,6	1,0 27	-30
52,6	1,0713	-40
58,0	1,0780	-50
63,1	1,0833	-60

66,0	1.0850	-65
66,7	1,0856	-75
72,1	1,0923	-60
78,4	1,0983	-50

За счет межмолекулярных водородных связей возможно образование ассоциатов типа: $H_2O{\cdot}EtG$; $H_2O{\cdot}EtG{\cdot}H_2O$; $H_2O{\cdot}(EtG)_2{\cdot}H_2O$; $(H_2O)_2{\cdot}(EtG)_2$; $(H_2O)_2{\cdot}EtG{\cdot}H_2O$; $(EtG)_2{\cdot}H_2O$; $(H_2O)_2{\cdot}EtG{\cdot}(H_2O)_2$ и др. На рисунке представлен такой ассоциат (см. структура г). Для первых трех комплексов $H_2O{\cdot}EtG$; $H_2O{\cdot}EtG{\cdot}H_2O$; $H_2O{\cdot}(EtG)_2{\cdot}H_2O$ массовая доля спирта равна 77,5%, 63,3%, 77,5%, что соответствует концентрации этиленгликоля, при которой происходит значительное понижение температуры замерзания антифриза.

В отличие от воды антифриз при замерзании не расширяется и не образует твёрдой сплошной массы, а образуется не препятствующая запуску двигателя рыхлая масса вышеуказанных кристаллогидратов этиленгликоля, быстро переходящая в жидкое состояние после пуска двигателя, что облегчает эксплуатацию автомобиля.

Квантово-химические расчеты позволили выяснить механизм агрегации и перехода антифриза на основе этиленгликоля в конденсированное состояние, что может представлять интерес при исследовании свойств антифризов на другой основе с целью усовершенствования их эксплуатационных характеристик.

Выводы. Квантово-химические расчеты подтвердили, что вода по сравнению с этиленгликолем должна иметь меньшую плотность и вязкость, а также более высокую температуру замерзания и более низкую температуру кипения за счёт образования более прочных водородных связей между молекулами двухатомного спирта по сравнению с водой.

Образование сильных водородных связей между молекулами этиленгликоля и воды – причина значительного понижения температуры замерзания смеси этиленгликолем с водой.

Содержание спирта в воде в молярном соотношении «спирт:вода» 1:1, 1:2, при котором массовая доля спирта равна 77,5%, 63,3% соответственно, приводит к наибольшему понижению температуры замерзания антифриза. При замерзании антифриз образует кристаллогидраты состава $H_2O{\cdot}EtG$; $H_2O{\cdot}EtG{\cdot}H_2O$; $H_2O{\cdot}(EtG)_2{\cdot}H_2O$.

Библиографический список

1. Техническое обслуживание автомобилей. / А.А.Газарян. - М.: Издательский дом «Третий Рим», 2000. - 272 с.
2. *Кузнецов Е.С.* Техническая эксплуатация автомобилей / Е.С.Кузнецов, А.П.Болдин, В.М.Власов и др.; под. ред. Е.С.Кузнецова. - М.: Наука, 2001.- 535 с.
3. *Минкин В.И.* Теория строения молекул. / В.И.Минкин, Б.Я.Симкин, Р.М.Миняев / Сер. Учебники и учебные пособия. – Ростов н/Д: Феникс, 1997. – 560 с.
4. *Schmidt M.W.* GAMESS, VERSION / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz и др. // J. Comput. Chem. - 1993. - 14. - P. 1347-1363.
5. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости. / С.И.Ананьев. - Волгодонск, 1997.-128 с.

Материал поступил в редакцию 12.05.08.

S.G. KUREN, A.D. DIACHENKO, N.A. SOKOL, S.S. VASSEL

OPTIMISATION OF AUTOMOBILE ANTIFREEZE COMPOSITIONS

A quantum chemical study of the structure and stability of such antifreeze components as water and glycol has been undertaken using *ab initio* method in DZV basis.
It is shown, that if ratio of water and glycol is optimal, decreasing of temperature leads to self-organization in the molecular level and structuring of water-spirit mixture and conversion to the solid state in low temperature (-75 °C).

КУРЕНЬ Сергей Григорьевич (р.1955), доцент кафедры "Сервис и техническая эксплуатация автотранспортных средств" ДГТУ, кандидат технических наук (2007). Окончил химический факультет РГУ (1977).
Научные интересы связаны с квантово-химическим исследованием свойств технологических жидкостей и активных компонентов смазки в самоорганизующихся трибосистемах.
Автор более 80 публикаций.

ДЬЯЧЕНКО Анатолий Дмитриевич (р.1950), заведующий кафедрой "Сервис и техническая эксплуатация автотранспортных средств" ДГТУ (2005), доктор технических наук (2004), профессор (2008). Окончил РИСХМ (1976).
Научные интересы связаны с гидромеханическими приводами в мобильных сельхозмашинах.
Автор более 95 публикаций.

СОКОЛ Николай Александрович (р.1940), доцент кафедры "Сервис и техническая эксплуатация автотранспортных средств" ДГТУ, кандидат технических наук (1970). Окончил АЧИМСХ (1962).
Научные интересы связаны с механикой в области земледелия.
Автор более 100 публикаций.

ВАССЕЛЬ Сергей Сергеевич (р. 1979), старший преподаватель кафедры физики и математики филиала МГУТУ в г. Ростове-на-Дону, кандидат биологических наук (2006). Окончил РГУ (2002).
Научные интересы связаны с математическим моделированием процессов в биологических средах.
Автор 15 публикаций.